

WEST

## End of Result Set



Generate Collection

Print

JP 5-9366

L21: Entry 1 of 1

File: DWPI

Jan 19, 1993

DERWENT-ACC-NO: 1993-061767

DERWENT-WEEK: 199308

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Epoxy! resin compsn. for sealing semiconductor device - obtd. by adding polyamideimide-modified epoxy! resin to epoxy! resin, and has good heat and moisture resistance

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

TOMOEGAWA PAPER MFG CO LTD

CODE

TOMO

PRIORITY-DATA: 1991JP-0189540 (July 4, 1991)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 05009366 A	January 19, 1993		008	C08L063/00
JP 95013179 B2	February 15, 1995		008	C08L063/00

## APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 05009366A	July 4, 1991	1991JP-0189540	
JP 95013179B2	July 4, 1991	1991JP-0189540	
JP 95013179B2		JP 5009366	Based on

INT-CL (IPC): C08G 59/14; C08G 59/20; C08L 63/00; H01L 23/29; H01L 23/31

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 05009366A

## BASIC-ABSTRACT:

The epoxy resin compsn. is prepd. by adding (A) modified epoxy resin, which is prepd. by reacting epoxy resin with phenolic OH gp.-contg. polyamideimide of formula (I) or a phenolic OH gp.-contg. polyamide, to an epoxy resin. In (I) and (II),  $m = 1-400$ ;  $n = 0-400$ ;  $m/(m+n) = 0.01-1.0$ ; Ar1 = tetravalent aromatic organic gp. and the 4 CO gps. are directly bonded with different C atoms in Ar1 and each pair of CO gps. are bonded with the adjacent C atoms; R = aromatic or alicyclic monovalent organic gp.; Ar3 = divalent aromatic; and Ar2 = divalent aromatic contg. phenolic OH gp.; Ar5, Ar6 = divalent aromatic; Ar4 = divalent aromatic contg. phenolic OH gp.

Pref. the resin compsn. contains 0.1-30 wt.% (I) or (II) w.r.t. the epoxy resin.

USE/ADVANTAGE - The resin compsn. is suitable for sealing a semiconductor device. The resin compsn. has good thermoresistance and moisture resistance. In an example, 11.5 pts.wt. resol novolak epoxy resin, 8.5 pts. wt. novolak phenol resin, 4.9 pts.wt. polyamideimide-modified epoxy resin, which had been prepd. by reacting phenolic OH gp.-contg. polyamideimide with an epoxy resin, 0.31 pt.wt. 2-methylimidazole, 75 pts.wt. a ground fused silica and 0.25 pt. wt. wax, were mixed, kneaded at 90-100 deg.C for 3 hr. and then cooled to room temp. The mixed mass was ground and classified. The compsn. was transfer-moulded at 175 deg.C. The mouldings obtd. had a bending strength of 17.0 Kg/mm<sup>2</sup>, compared with 15.5 for the

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-9366

(43)公開日 平成5年(1993)1月19日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 L 63/00	N J W	8416-4 J		
C 0 8 G 59/14	N H B	8416-4 J		
59/20	N H S	8416-4 J		
H 0 1 L 23/29		8617-4M	H 0 1 L 23/ 30	R
審査請求 未請求 請求項の数3(全 8 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号	特願平3-189540	(71)出願人	000153591 株式会社巴川製紙所 東京都中央区京橋1丁目5番15号
(22)出願日	平成3年(1991)7月4日	(72)発明者	清原 紀 静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社 巴川製紙所技術研究所内

(54)【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物および樹脂封止型半導体装置

(57)【要約】

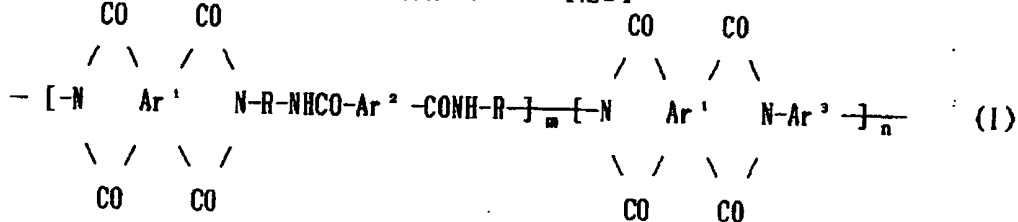
【目的】 耐熱性、耐湿性が優れたエポキシ樹脂組成物を提供する。

【構成】 エポキシ樹脂、ノボラック型フェノール樹脂、無機フィラー、更にフェノール性水酸基含有ポリアミドイミドまたはフェノール性水酸基含有ポリアミドを主成分として成る半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

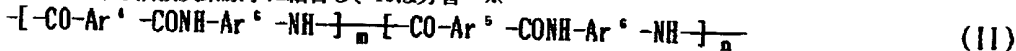
1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エポキシ樹脂と下記一般式 (I) で示されるフェノール性水酸基含有ポリアミドイミドまたは下記一般式 (II) で示されるフェノール性水酸基含有ポリ\*

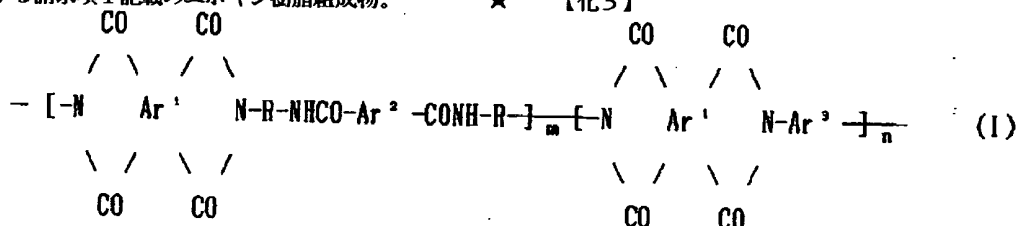


(式中、 $m=1\sim400$ の整数、 $n=0\sim400$ の整数、 $m/(m+n)=0.01\sim1.0$ 、 $\text{Ar}^1$  は4価の芳香族有機基であり、4個のカルボニル基がそれぞれ別の炭素原子に直接結合し、かつ各対のカルボニル基は  $\text{Ar}^1$  基中における隣接炭素原子に結合し、Rは芳香 ※

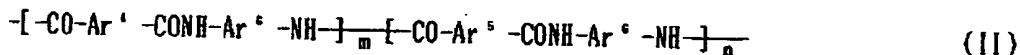


(式中、 $m=1\sim400$ の整数、 $n=0\sim400$ の整数、 $m/(m+n)=0.01\sim1.0$ 、 $\text{Ar}^5$ 、 $\text{Ar}^6$  は二価の芳香族基、 $\text{Ar}^4$ はフェノール性水酸基を含有する二価の芳香族基を示す)

【請求項2】 前記一般式 (I) で示されるフェノール性水酸基含有ポリアミドイミド又は、前記一般式 (II) で示されるフェノール性水酸基含有ポリアミドをエポキシ樹脂に対して0.1~30重量%含有させたことを特徴とする請求項1記載のエポキシ樹脂組成物。 ★



(式中、 $m=1\sim400$ の整数、 $n=0\sim400$ の整数、 $m/(m+n)=0.01\sim1.0$ 、 $\text{Ar}^1$  は4価の芳香族有機基であり、4個のカルボニル基がそれぞれ別の炭素原子に直接結合し、かつ各対のカルボニル基は  $\text{Ar}^1$  基中における隣接炭素原子に結合し、Rは芳香 ☆



(式中、 $m=1\sim400$ の整数、 $n=0\sim400$ の整数、 $m/(m+n)=0.01\sim1.0$ 、 $\text{Ar}^4$ はフェノール性水酸基を含有する二価の芳香族基、 $\text{Ar}^5$ 、 $\text{Ar}^6$  は二価の芳香族基を示す)

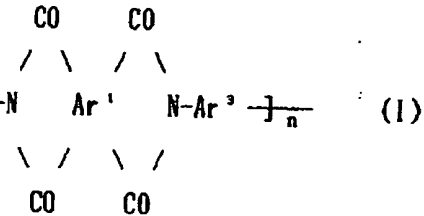
【発明の詳細な説明】

【0001】

2

\*アミドとを反応させて得た変性エポキシ樹脂を、エポキシ樹脂中に含有させたことを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

## 【化1】

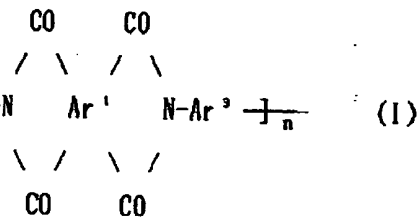


※族、脂環式の二価の有機基、 $\text{Ar}^3$  は二価の芳香族基、 $\text{Ar}^2$ はフェノール性水酸基を含有する二価の芳香族基を示す)

## 【化2】

20★【請求項3】 エポキシ樹脂と下記一般式 (I) で示されるフェノール性水酸基含有ポリアミドイミドまたは下記一般式 (II) で示されるフェノール性水酸基含有ポリアミドとを反応させて得た変性エポキシ樹脂を、エポキシ樹脂中に含有させたエポキシ樹脂組成物とノボラック型フェノール樹脂および無機フィラーを主成分として含有する樹脂組成物で半導体チップを封止したことを特徴とする樹脂封止型半導体装置。

## 【化3】



☆族、脂環式の二価の有機基、 $\text{Ar}^2$ はフェノール性水酸基を含有する二価の芳香族基、 $\text{Ar}^3$  は二価の芳香族基を示す)

## 【化4】

◆【産業上の利用分野】 本発明は、エポキシ樹脂の耐熱性と強靱性を改善したエポキシ樹脂組成物に関し、更に、このエポキシ樹脂組成物を用いた樹脂封止型半導体装置に関するものである。

## 【0002】

◆50 【従来の技術】 従来からエポキシ樹脂は接着剤、積層板

等に代表される電子機器ないし電子部品を構成するための基材、トランジスタ、IC等を被膜するための封止材料用の樹脂として使用されてきた。特にIC用封止材料として需要が拡大している。エポキシ樹脂は、その電気的特性、接着性、熱特性、コストの面等が優れているために、その利用範囲は非常に広い。しかし、エポキシ樹脂は、一般に脆く、硬化時や使用時の応力歪み、熱や力学的衝撃によって容易にクラックが発生する問題がある。この問題に対して、長鎖脂肪族基やゴム状性質を持つ硬化剤の使用、エラストマー的性質を持つ化合物の添加、アスファルト物質、グリコール類等の可塑剤の添加、エポキシ化合物自体にゴム弾性を示す分子基の導入、靱性の高い熱可塑性高分子の導入などその強靱性を図ることが行われている。(越智 光一、高分子38(3)、200、1989)

【0003】一方、半導体装置などの電子回路部品の封止方法としては、従来より金属やセラミックスによる封止やフェノール樹脂、シリコン樹脂およびエポキシ樹脂などによる樹脂封止が提案されている。これらの中では経済性、生産性、物性のバランスの点からクレゾールノボラック型エポキシ樹脂をベースにして、このエポキシ樹脂の硬化剤としてノボラック型フェノール樹脂および充填剤としてシリカ粉末等を配合したエポキシ樹脂組成物による樹脂封止が中心になっている。また、最近では半導体集積回路の分野において、高集積化、高信頼性の技術開発と同時に、回路基板への半導体装着工程の自動化が推進されている。例えば、フラット・パッケージ型の半導体装置を回路基板に取り付ける場合、従来は、リードピン毎に半田付けを行っていたが、最近では表面実装技術の発展により前記フラット・パッケージ型の半導体装置を赤外線等で半田を気化させた中に曝して半田付けする方法(以下VPSと称する)や、半田浴などに浸漬して半田付けを行う方法が広く採用されている。

【0004】

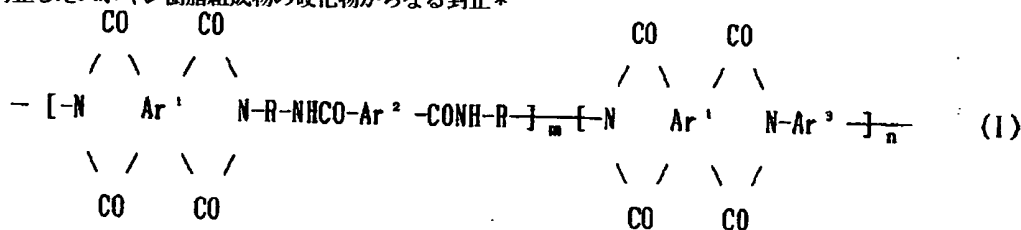
【発明が解決しようとする課題】しかしながら、①これらの物質がエポキシ樹脂と十分に相溶しない、②混合によって形成される海島構造サイズが大きくなり、十分な複合化の特性が得られない、③エポキシ樹脂の優れた耐熱性や接着性等の特性を損なう、④非常にコスト高となる等の問題が発生している。特に、半導体部品や電子部品などを封止したエポキシ樹脂組成物の硬化物からなる封止\*

\*樹脂には、プリント基板に実装する際のソルダリングに耐える耐熱性を持つことが要求されるばかりでなく、最近のICは薄くする傾向に対して、薄くても曲げ等に強い強靱な封止樹脂が要求されている。しかし、従来のエポキシ樹脂、ノボラック型フェノール樹脂およびシリカ粉末からなる樹脂組成物で封止した半導体装置は、装置全体を半田浴に浸漬またはVPSに暴露すると、外部クラックが発生するとか、耐熱性が不十分という問題を有している。とくに、吸湿した半導体装置を半田浴に浸漬またはVPSに暴露すると、封止樹脂と半導体チップおよびリード・フレームとの間が剥離して、著しい耐湿性劣化を生じ、電極の腐食による断線、クラックによる金線切断や、水分によるリーク電流の発生などにより、長時間の信頼性を保証することが出来ないという問題があった。このため半導体装置全体を半田浴に浸漬またはVPSに暴露しても、外部クラックが発生しない十分な耐熱性を有し、耐湿性劣化の少ないエポキシ樹脂組成物の開発が強く要望されていた。本発明は上述した問題点の解消を課題とするものであり、特に耐熱性と強靱性に優れたエポキシ樹脂組成物とこのエポキシ樹脂組成物を半導体封止用に適用した場合、半田付け工程での優れた耐熱性と耐湿性を有する。エポキシ樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記問題点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、分子中にイミドまたはアミド骨格を有し、かつフェノール性水酸基を含有する樹脂と、エポキシ樹脂とを反応させることにより、耐熱性と靱性に優れたエポキシ樹脂が得られ、半導体封止用エポキシ樹脂として優れた特性が得られることを見だし、本発明を完結した。すなわち、本発明は、エポキシ樹脂と下記一般式(I)で示すフェノール性水酸基含有ポリアミドイミド、または一般式(II)で示すフェノール性水酸基含有ポリアミドとを反応させて得た変性エポキシ樹脂をエポキシ樹脂中に含有させることを特徴とするエポキシ樹脂組成物であり、更に、このエポキシ樹脂組成物に、硬化剤としてノボラック型フェノール樹脂および無機フィラーを含有させた組成物で半導体チップを封止した樹脂封止型半導体装置である。

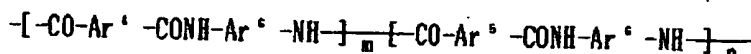
【化5】



(式中、m=1~400の整数、n=0~400の整数 ※50※数、m/(m+n)=0.01~1.0、Ar<sup>1</sup>は4価

5

の芳香族有機基であり、4個のカルボニル基がそれぞれ別の炭素原子に直接結合し、かつ各対のカルボニル基は  $\text{Ar}^1$  基中における隣接炭素原子に結合し、Rは芳香族、脂環式の二価の有機基、 $\text{Ar}^3$  は二価の芳香族基、\*



(式中、 $m=1\sim 400$ の整数、 $n=0\sim 400$ の整数、 $m/(m+n)=0.01\sim 1.0$ 、 $\text{Ar}^5$ 、 $\text{Ar}^6$  は二価の芳香族基、 $\text{Ar}^4$ はフェノール性水酸基を含有する二価の芳香族基を示す)

【0006】本発明において、使用するエポキシ樹脂は、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するものであって、このようなものとして、例えば、グリシジルエーテル類、グリシジルエステル類、グリシジリアミン類、線状脂肪族エポキシド類、脂環式エポキシド類、ヒダントイン型エポキシ類、などからなる樹脂が挙げられる。グリシジルエーテル類としては、例えば、ビスフェノールのグリシジルエーテル、フェノールボラックのポリグリシジルエーテル、アルキレングリコール又はポリアルキレングリコールのグリシジルエーテルなどが挙げられる。このビスフェノールのグリシジルエーテルとしては、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ビスフェノールAD型、ビスフェノールS型、テトラメチルビスフェノールA型、テトラメチルビスフェノールF型、テトラメチルビスフェノールAD型、テトラメチルビスフェノールS型、テトラクロロビスフェノールA型、テトラブロモビスフェノールA型などの二価フェノール類のジグリシジルエーテルが、フェノールノボラックのポリグリシジルエーテルとしては、例えば、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ブロム化フェノールノボラックなどのノボラック樹脂のポリグリシジルエーテルが、アルキレングリコール又はポリアルキレングリコールのジグリシジルエーテルとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブタンジオールなどのグリコール類のジグリシジルエーテルが挙げられる。また、前記グリシジルエステル類としては、例えば、ヘキサヒドロフタル酸のグリシジルエステルやダイマー酸のグリシジルエステルなどが挙げられ、グリシジリアミン類としては、例えば、トリグリシジリアミノジフェニルメタン、トリグリシジリアミノフェノール、トリグリシジリアミノシアネートなどが挙げられる。更に、線状脂肪族エポキシド類としては、例えば、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化大豆油などが挙げられ、脂環式エポキシド類としては、例えば、3, 4\*

6

\*  $\text{Ar}^2$ はフェノール性水酸基を含有する二価の芳香族基を示す)

【化6】

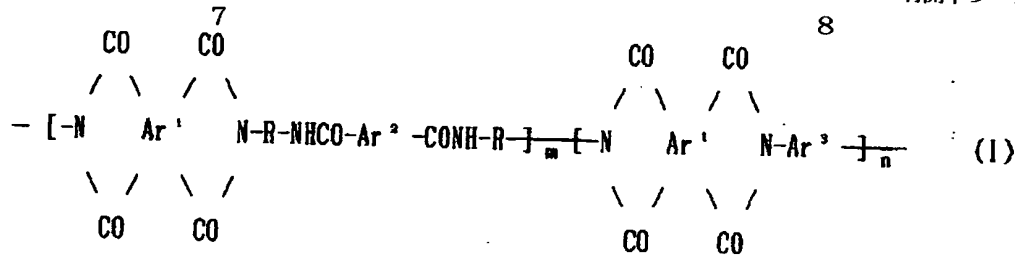
(II)

※-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチルカルボキシレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルカルボキシレート、水素添加型ビスフェノールエポキシなどが挙げられる。ヒダントイン型エポキシ類として、ジグリシジルヒダントイン、グリシジルグリシドオキシアルキルヒダントイン等がある。

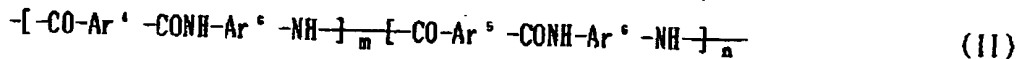
【0007】本発明で使用するエポキシ樹脂用の硬化剤としては、例えば、ビス(4-アミノフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェニル)メタン、1, 5-ジアミノナフタレン、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、2, 6-ジクロロ-1, 4-ベンゼンジアミン、1, 3-ジ(p-アミノフェニル)プロパン、m-キシリレンジアミン等の芳香族アミン系化合物、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ヘキサメチレンジアミン、メンセンジアミン、イソフォロレンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルジシクロヘキシル)メタン、ポリメチレンジアミン、ポリエーテルジアミン等の脂肪族アミン系化合物、ポリアミノアミド系化合物、ドデシル無水コハク酸、ポリアジピン酸無水物、ポリアゼライン酸無水物等の脂肪族酸無水物、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸等の脂環式酸無水物、無水フタル酸、無水トリメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコールビストリメリテート、グリセロールトリストリメリテート等の芳香族酸無水物、フェノール樹脂類、アミノ樹脂類、ユリア樹脂類、メラミン樹脂類、ジシアンジアミドおよびジヒドラジン化合物類、イミダゾール化合物類、ルイス酸およびブレンステッド酸塩類、ポリメルカプタン化合物類、イソシアネートおよびブロックイソシアネート化合物類等があげられるが、これらに限定されるものではない。

【0008】本発明で用いられるフェノール性水酸基含有ポリアミドイミドは一般式(I)で示され、またフェノール性水酸基含有ポリアミドは一般式(II)で示される樹脂である。

【化7】



【化8】



【0009】本発明におけるこれらのフェノール性水酸基含有ポリアミドイミドまたはフェノール性水酸基含有ポリアミドは、以下の方法で容易に製造できる。すなわち、一般式(I)の樹脂は、芳香族テトラカルボン酸二無水物、フェノール性水酸基含有芳香族ジアミンとフェノール性水酸基を含有しない芳香族ジアミンとをN-メチル-2-ピロリドン等の有機溶媒中でテトラカルボン酸基とアミノ基とを縮重合させてアミック酸を合成した後、加熱脱水環化反応を行って、このアミック酸基をイミド化することにより得られる。一方、一般式(II)の樹脂は、芳香族ジアミンとフェノール性水酸基含有芳香族ジカルボン酸とフェノール性水酸基含有しない芳香族ジカルボン酸とをN-メチル-2-ピロリドン等の有機溶媒中で、例えば、触媒として亜リン酸エステルとピリジン誘導体の存在下でカルボン酸基とアミノ基とを縮重合させることにより製造することが出来る。

【0010】本発明において一般式(I)の樹脂の製造に使用する芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、2, 3, 6, 7, -ナフタリントテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ビフェニルトテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 2', 3'-ビフェニルトテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル無水物、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、3, 4, 3', 4'-ジベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-ビフタル酸二無水物、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、等があり、これら単独又は混合して使用することができる。

【0011】前記一般式(I)の樹脂の製造に使用するフェノール性水酸基を有するAr<sup>2</sup>含有芳香族ジアミンとしては、N, N'-ビス(2-, 3-又は4-アミノフェニル)-5-ヒドロキシイソフタルアミド、N, N'-ビス(2-, 3-又は4-アミノフェニル)-5-ヒドロキシテレフタルアミド、N, N'-ビス(2-

\*-, 3-又は4-アミノフェニル)-2-ヒドロキシフタルアミド、N, N'-ビス(2-, 3-又は4-アミノフェニル)-2-ヒドロキシイソフタルアミド、N, N'-ビス(2-, 3-又は4-アミノフェニル)-3-ヒドロキシフタルアミド、N, N'-ビス(4-アミノ-3, 5'-ジメチルフェニル)-5-ヒドロキシイソフタルアミド、N, N'-ビス(4-アミノ-3, 5'-ジメチルフェニル)-2-ヒドロキシフタルアミド、N, N'-ビス(4-アミノ-3, 5'-ジメチルフェニル)-3-ヒドロキシフタルアミド、N, N'-ビス(4-アミノ-nブチル)-5-ヒドロキシイソフタルアミド、N, N'-ビス(4-アミノ-nヘキシル)-5-ヒドロキシイソフタルアミド、N, N'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-5-ヒドロキシイソフタルアミド、N, N'-ビス[4-(4-アミノフェニルスルホニル)フェニル]-5-ヒドロキシイソフタルアミド、等があり、これら単独又は混合して使用することができる。

【0012】更に、前記一般式(I)または一般式(II)の樹脂の製造に使用するフェノール性水酸基を含有しないAr<sup>3</sup>またはAr<sup>6</sup>含有芳香族ジアミンとして、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、メタトリレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、3, 3'-ジエトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルチオエーテル、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2'-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、ベンチ

ジン、3,3'-ジメチルベンチジン、3,3'-ジメトキシベンチジン、3,3'-ジアミノビフェニル、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、1,4-ジアミノナフタレン、1,5-ジアミノナフタレン、2,6-ジアミノナフタレン、1,4-ビス(p-アミノフェニルイソプロピリデン)ベンゼン、1,3-ビス(p-アミノフェニルイソプロピリデン)ベンゼン、1,3-ビス(p-アミノフェノキシ)ベンゼン等があり、これら単独又は混合して使用することができる。

【0013】本発明において、一般式(II)の樹脂の製造に使用するフェノール性水酸基を有するAr<sup>4</sup>含有芳香族ジカルボン酸としては、5-ヒドロキシイソフタル酸、4-ヒドロキシイソフタル酸、2-ヒドロキシフタル酸、3-ヒドロキシフタル酸、2-ヒドロキシテレフタル酸、等があるが、これらに限定されるものではない。

【0014】また、一般式(II)の樹脂の製造に使用するフェノール性水酸基を有さないAr<sup>5</sup>含有芳香族ジカルボン酸としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、3,3'-メチレン二安息香酸、4,4'-メチレン二安息香酸、4,4'-オキシ二安息香酸、4,4'-チオ二安息香酸、3,3'-カルボニル二安息香酸、4,4'-カルボニル二安息香酸、4,4'-スルホニル二安息香酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、等があるが、これらに限定されるものではない。

【0015】本発明のエポキシ樹脂組成物は、次の2つの方法により製造することができる。①前記一般式(I)または(II)で示されるフェノール性水酸基含有ポリアミドイミド又はフェノール性水酸基含有ポリアミドとエポキシ樹脂とを反応させて変性エポキシ樹脂を合成し、しかるのち、該変性エポキシ樹脂を未反応のエポキシ樹脂に混合する。この場合におけるエポキシ樹脂の適正配合量は、前記一般式(I)または一般式(II)で示されるフェノール性水酸基含有ポリアミドイミドまたはポリアミドに対して1~20倍当量、好ましくは5~15倍当量である。この反応は、アルカリ金属水酸化物、第三アミン、第四級アンモニウム塩、イミダゾール類、ホスフィン類、ホスホニウム塩などの触媒の存在下に50℃以上、好ましくは70℃以上の反応温度で1~30時間行うことによって、本発明のエポキシ樹脂組成物を製造することができる。

【0016】②前記①で述べた適正配合量を越える大過剰量のエポキシ樹脂に前記一般式(I)または一般式(II)のフェノール性水酸基含有ポリアミドイミドまたはポリアミドを混合し、過剰量のエポキシ樹脂のうちの一部は上記樹脂と反応させて変性エポキシ樹脂を形成させ、残部は未反応のエポキシ樹脂として含有させること

によって製造することができる。

【0017】本発明のエポキシ樹脂組成物中に含有する前記一般式(I)または一般式(II)に示されるフェノール性水酸基含有ポリアミドイミドまたはポリアミドは反応に寄与するエポキシ樹脂および未反応のエポキシ樹脂を含めた全エポキシ樹脂に対して0.1~30重量%である。該ポリアミドイミドまたはポリアミドの含有量が0.1重量%以下では該ポリアミドイミドまたはポリアミドを添加した効果が得られず、また30重量%以上の含有量では、トランスファー成形が困難になる、つまりエポキシ樹脂組成物の溶融粘度が高くなり、金型への注入が困難になり好ましくない。

【0018】また、本発明のエポキシ樹脂組成物を得る製造工程としては、エポキシ樹脂と前記一般式(I)または一般式(II)に示されるフェノール性水酸基含有ポリアミドイミドまたはポリアミドとをミキサー等で十分均一に混合した後、熱ロールなどを使って、溶融混練して反応させてもよいし、あるいは、アミド系溶媒等の溶媒中で両成分を混合させて反応させてもよい。とくに、後者の方法は、エポキシ樹脂と相溶性が悪い前記一般式(I)または一般式(II)に示されるフェノール性水酸基含有ポリアミドイミドまたはポリアミドとの、より均一な複合化が可能であるので好ましい。この場合、アミド系溶媒としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等が用いられる。

【0019】本発明の樹脂封止型半導体装置に使用する硬化剤としては、フェノール、アルキルフェノール等のフェノール類と、ホルムアルデヒドあるいはパラホルムアルデヒドとを反応させて得られるノボラック型フェノール樹脂、およびこれらの変性樹脂、例えば、エチル化もしくはブチル化ノボラック型フェノール樹脂、シリコン変性フェノール樹脂等があげられる。さらに、本発明ではこれらノボラック型フェノール樹脂を単独もしくは複数併用して使用することが出来る。本発明の樹脂封止型半導体装置に使用する組成物の上記硬化剤成分の配合量は特に制限はないが、通常はエポキシ樹脂に対してフェノール性水酸基のモル比が0.8~1.2の範囲であることが好ましい。

【0020】本発明の樹脂封止型半導体装置用組成物に使用する無機フィラーとしては、一般に市販されているものが使用されるが、なかでも、不純物含有量が低い溶融シリカが好適である。該無機フィラーの平均粒径は30μm以下が好ましく、30μm以上では耐湿性および成形性に悪影響を与える。無機フィラーの配合割合はエポキシ樹脂組成物に対して70~85重量%の範囲が好ましい。この割合が70重量%未満では、本発明のエポキシ樹脂組成物の吸湿量が多くなり、半田耐熱性が低下するために好ましくない。また、85重量%を越えると極端に流動性が悪くなって成形性が低下するので好まし

くない。

【0021】本発明の樹脂封止型半導体装置用組成物には、必要に応じて硬化促進剤、染料や顔料等の着色剤、酸化安定剤、光安定剤、カップリング剤、離型剤、応力緩和剤、離燃剤等を配合することも出来る。硬化促進剤としては、燐系、例えばトリフェニルホスフィン、あるいは3級アミン系、例えば、トリエチルアミン、テトラエタノールアミン、1, 8-ジアザ-ビスクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセン(DBU)、N, N-ジメチルベンジルアミン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、N-メチルピペラジン等、ホウ素系、例えば、1, 8-ジアザ-ビスクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセニウムテトラフェニルボレート等が用いられる。離型剤としては、天然ワックス類、合成ワックス類および長鎖脂肪酸の金属塩類などを使用することが出来る。更に、応力緩和剤として、シリコンゴム、ニトリルゴム、ブタジエンゴム、ポリシロキサン類等が使用できる。

【0022】本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物は、以下の方法で製造する。すなわち、エポキシ樹脂と前記一般式(I)または一般式(II)で示されたフェノール性水酸基含有ポリアミドイミドまたはポリアミドとを反応させて得た変性エポキシ樹脂および未反応エポキシ樹脂を含有したエポキシ樹脂組成物に、ノボラック型フェノール樹脂と無機フィラーおよびその他の添加物を必要に応じて適宜配合し、ミキサーなどで十分均一に混合した後、熱ロールなどで溶融混練し、常温まで急冷したのち、通常の粉碎手段で粉碎し、さらに分級して封止用樹脂組成物として得られる。

#### 【0023】

【実施例】以下、更に本発明を実施例を以て説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 合成例 1

N, N'-ビス(3-アミノフェニル)-5-ヒドロキシイソフタルアミド10.9g(30ミリモル)とm-フェニレンジアミン13.2g(120ミリモル)と3, 4, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物48g(150ミリモル)をN-メチル-2-ピロリドン450mlに溶解し、窒素雰囲気下、室温で6時間反応させ、ポリアミック酸を得た。このポリアミック酸溶液を200℃で2時間加熱し、脱水環化反応を行った。放冷後、重合体溶液を大量のメタノール中に注ぎ入れた。析出した固体を分別し、洗浄、乾燥して、固有粘度0.55dl/g(ジメチルアセトアミド溶液、30℃)のフェノール性水酸基含有ポリアミドイミドを得た。

#### 【0024】合成例 2

イソフタル酸20g(120ミリモル)、3, 4'-オキシジアニリン26.4g(132ミリモル)、5-ヒドロキシイソフタル酸2.6g(20ミリモル)、塩化リ

チウム3.9g、塩化カルシウム12.1g、N-メチル-2-ピロリドン240ml、ピリジン54mlを11の4ツ口丸型フラスコの中に入れ、攪拌溶解させた後、垂リン酸トリフェニル74gを加えて、90℃で4時間反応させて、フェノール性水酸基含有アラミドオリゴマーを含有した溶液を得た。この溶液を室温に冷却した後、メタノール201に投入して本発明に使用するフェノール性水酸基含有ポリアミドを析出させた。この析出ポリマーを更にメタノールで洗浄し、さらにメタノール還流して精製した。得られたフェノール性水酸基含有ポリアミドの固有粘度は0.85dl/g(ジメチルアセトアミド溶液、30℃)であった。

#### 【0025】

<ポリアミドイミド変性エポキシ樹脂(A)の作製>ジメチルホルムアミド200g中に合成例1で得たフェノール性水酸基を0.2モル%含有ポリアミドイミド24gを溶解させた後、エポキシ樹脂(クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、スミエポキシESC N-220H、エポキシ当量:205g/eq、住友化学工業社製)112g、硬化促進剤であるトリフェニルホスフィン0.08gを加えて、90℃で2時間反応させた。反応終了後該反応溶液を水に投入して樹脂を析出させ、温水で洗浄を繰り返し、更にテトラハイドロフランを加えて減圧下でこれらの溶媒を共沸させて精製した後、真空乾燥させ、ポリアミドイミド変性エポキシ樹脂を得た。得られた該エポキシ樹脂3mgを約30mlのピリジンに溶解した溶液に、フェノール性水酸基の呈色指示液(無水塩化鉄(III)1gをクロロホルム100mlに溶かし、更にピリジン8mlを加えて後、析出物をろ過して赤色溶液を調整して得られた)を数滴加えて攪拌したが、全く変色は認められず、この樹脂にはフェノール性水酸基が全てグリシジル基と反応し、未反応のフェノール性水酸基が含有されていないことを確認した。

#### 【0026】

<ポリアミド変性エポキシ樹脂(B)の作製>合成例2で得たフェノール性水酸基を14モル%含有したポリアミド24g、エポキシ樹脂148g(クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、スミエポキシESC N-220H、エポキシ当量:205g/eq、住友化学工業社製)、硬化促進剤であるトリフェニルホスフィン0.64gをジメチルホルムアミド200gに溶解させて、実施例1と同様な操作を行って、ポリアミド変性エポキシ樹脂を得た。得られた該エポキシ樹脂を3mg約30mlのピリジンに溶解した溶液に、フェノール性水酸基の呈色指示液(無水塩化鉄(III)1gをクロロホルム100mlに溶かし、更にピリジン8mlを加えて後、析出物をろ過して赤色溶液を調整して得られた)を数滴加えて攪拌したが、全く変色は認められず、この樹脂にはフェノール性水酸基が全てグリシジル基と反応し、未反応のフェノール性水酸基が含有されていないことを確



認した。

#### 【0027】実施例1~4

表-1に示した配合比(数字は重量部を表す)で各成分を常温でミキサーを使用して混合し、さらに90~100℃に設定した熱ロールで約3時間混練し、常温に冷却して樹脂組成物の混合塊を作製したのち、粉碎分級して本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物を得た。このエポキシ樹脂組成物を175℃に加熱した金型内にトランスファー注入し、得られた成形品について、曲げ強度およびハンダ耐熱性を評価した。結果を表-1に示す。

#### 【0028】比較例

実施例と同様に表-1に示した配合成分を溶媒混練してから、粉碎機を通して粉碎し、比較用の半導体封止用エポキシ樹脂組成物を得た。

【0029】表-1の各成分内容および評価方法は以下の通りである。

#### <各成分内容>

(A) エポキシ樹脂: クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(スミエポキシE SCN-220HH、エポキシ当量: 205g/e q、住友化学工業社製)

(B) ノボラック型フェノール樹脂: フェノール当量: 107g/e q、住友ベークライト社製)

(C) 無機フィラー: 平均粒径10μm以下の粉碎溶融シリカ(FS-30、電気化学工業社製)

(D) 一般式(I)または(II)で示す樹脂:

A: 一般式(I)に対応して合成例1で得たフェノール性水酸基含有ポリアミドイミドをエポキシ樹脂と反応さ\*

表-1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
エポキシ樹脂	11.5	6.2	8.1	3.4	16.3
ノボラック型フェノール樹脂	8.5	8.3	8.2	8.8	8.7
ポリアミドイミド変性エポキシ樹脂(A)	4.9	10.5	-	-	-
ポリアミド変性エポキシ樹脂(B)	-	-	4.5	13.2	-
硬化促進剤	0.31	0.33	0.30	0.33	0.31
無機フィラー	75	75	75	75	75
ワックス	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
曲げ強度(kg/mm <sup>2</sup> )	17.0	17.5	15.0	16.8	15.5
半田耐熱性(215℃, 90s) (割数/試料数)	0/16	0/16	1/16	1/16	3/16

#### 【0033】

【発明の効果】本発明のエポキシ樹脂組成物は、半田耐熱性が優れ、チップ面の剥離やチップエッジから発生す\*

\* せた生成物を含有する組成物

B: 一般式(II)に対応して合成例2で得たフェノール性水酸基含有ポリアミドをエポキシ樹脂と反応させた生成物を含有する組成物

(E) 硬化促進剤: 2-メチルイミダゾール

(F) ワックス: エステル系ワックス(ヘキスト・ワックス E)

#### 【0030】<評価方法>

曲げ強度: トランスファー成形によって得た12.7x127x6.35mmの曲げ試験片についてASTM D-790記載の方法によって測定した

半田耐熱性: シリコン製チップを通常の42アロイフレームに接着したものに表-1に示す封止用樹脂組成物を175℃90秒間トランスファー成形し、16x16x1.8mmの44ピンフラットパッケージ型成形品を得た。これを180℃で5時間硬化した。この様にして得られた成形品16個を85℃、85%RH、168時間の吸湿処理した後、215℃の半田気相(VPS)中に90秒間暴露した後、この成形品でクラックが発生した個数を表示した。

【0031】このようにして得られたトランスファー注型品の評価は、表-1からわかるように、本発明のエポキシ樹脂組成物が高い曲げ強度と半田耐熱性を有することを示した。

#### 【0032】

【表1】

※クラックが起こらない優れた特性を有するので、半導体封止用成形材料として有用である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>5</sup>

H01L 23/31

識別記号

片内整理番号

F I

技術表示箇所